

WPI Acc No: 1987-296582/198742

XRAM Acc No: C87-126398

XRPX Acc No: N87-221693

Radiation image conversion panel - has stimuable fluorescent layer
contg. silane coupling agent

Patent Assignee: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (KONS); KONICA KK (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62209398	A	19870914	JP 8653269	A	19860311	198742 B
JP 94031908	B2	19940427	JP 8653269	A	19860311	199415

Priority Applications (No Type Date): JP 8653269 A 19860311

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 62209398	A		8		
JP 94031908	B2		7	G21K-004/00	Based on patent JP 62209398

Abstract (Basic): JP 62209398 A

In a radiation image conversion panel having a stimulative fluorescent layer in which a stimulative fluorescent substance e.g. BaSO₄:Dy etc. is dispersed in a binder, e.g. protein, polysaccharide, etc., the stimulative fluorescent layer contains 0.01-10 wt.% a silane coupling agent, e.g. methyltrimethoxysilane, methyltriethoxysilane, etc. of formula (I). In (I), R is an aliphatic or aromatic hydrocarbon gp. opt. having unsatd. gp. and a substn. gp. and X1, X2, and X3 are each an aliphatic or aromatic hydrocarbon, acyl, amide, alkoxy, alkylcarbonyloxy, epoxy, mercapto, or halogen.

USE/ADVANTAGE - The radiation image conversion panel has high moisture resistance, high physical strength, and high durability. It can be used effectively for long periods of time for medical diagnosis, using X-ray photograph, etc.

Japanese Unexam. Patent Publ. No. 6(1994)-31908

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-31908

(24)(44)公告日 平成6年(1994)4月27日

(51)Int.Cl.⁵

G 2 1 K 4/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

N 8607-2G

発明の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願昭61-53269

(22)出願日 昭和61年(1986)3月11日

(65)公開番号 特開昭62-209398

(43)公開日 昭和62年(1987)9月14日

(71)出願人 999999999

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 加野 亜紀子

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

(72)発明者 土野 久憲

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

(72)発明者 中野 邦昭

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

(72)発明者 網谷 幸二

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シランカップリング剤を含有する放射線画像変換パネル

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 輝尽性蛍光体を結着剤中に分散してなる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、該輝尽性蛍光体層中にシランカップリング剤を含有することを特徴とする放射線画像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルに関するものであり、さらに詳しくは長期間にわたり良好な状態で使用が可能な耐久性及び耐用性のすぐれた放射線画像変換パネルに関するものである。

(従来技術)

X線画像のような放射線画像は病気診断などに多く用いられている。このX線画像を得るために、被写体を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に照射し、こ

2

れにより可視光を生じさせてこの可視光を通常の写真をとるときと同じように銀塩を使用したフィルムに照射して現像した、いわゆる放射線写真が利用されている。更に銀塩を塗布したフィルムを使用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法が知られている。

この方法としては、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後、この蛍光体を例えば光又は熱エネルギーで励起することによりこの蛍光体が上記吸収により蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法がある。具体的には、例えば、米国特許3,859,627号及び特開昭55-12144号には輝尽性蛍光体を用い可視光線又は赤外線を輝尽励起光とした放射線画像変換方法が示されている。この方法は、支持体上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線画像変換パネルを使用するもので、この放射線画像変換

(2)

特公平6-31908

3

パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて被写体各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて潜像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で走査することによって各部の蓄積された放射線エネルギーを放射させてこれを光に変換し、この光の強弱による光信号により画像を得るものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生してもよいし、CRT上に再生してもよい。

この放射線画像変換方法において使用される放射線画像変換パネルは、放射線画像情報を蓄積した後励起光の走査によって蓄積エネルギーを放出するので走査後再度放射線画像の蓄積を行うことができ、繰り返し使用が可能である。そこで前記放射線画像変換パネルにおいて得られる画像の高画質化が望まれるのは当然のことであるが、さらに長期間あるいは多数回の繰り返しの使用に耐える性能（耐用性）が要求される。

ところが、一般に輝尽性蛍光体は吸湿性が大であり、通常の気候条件の下で室内に放置すると、空気中の水分を吸着し、時間の経過とともにその性能が劣化する。具体的には、放射線に対する感度が低下したり、放射線照射により生成した潜像の褪色速度が増大する現象が起こる。

従来、輝尽性蛍光体の吸湿によるこれらの劣化現象を防止するためには、たとえば特願昭60-154559号に示されているように、透湿度の低い保護層を設けて前記輝尽性蛍光体層に水分が到達するのを抑制する方法がとられてきたが、さらに輝尽性蛍光体層そのものに防湿性を付与するための技術が望まれている。

また、多数回の繰り返し使用に耐える耐用性放射線画像変換パネルに要求される性質として、耐湿性のほかに輝尽性蛍光体層の物理的強度および耐摩耗性が挙げられる。輝尽性蛍光体層を結着剤樹脂中に分散してなる輝尽性蛍光体層の物理的強度は、前記結着剤の含有率を高めることにより増大させることができる。しかし、放射線画像変換パネルの放射線感度を向上させるためには、前記結着剤の含有率をなるべく小さくして前記輝尽性蛍光体の充填密度を高めることが好ましい。以上のことから、前記結着剤の含有率を増大することなく輝尽性蛍光体層の物理的強度および耐摩耗性を高める技術が要求されている。

（発明の目的）

本発明は、輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルにおける前述のような現状に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、防湿性および物理的強度に優れた輝尽性蛍光体層を有し長期間にわたり良好な状態で使用が可能な耐久性及び耐用性のすぐれた放射線画像変換パネルを提供することにある。

（発明の構成）

前記した本発明の目的は、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散してなる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネ

4

ルに於て、輝尽性蛍光体層にシランカップリング剤を含有することを特徴とする放射線画像変換パネルによって達成される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の放射線画像変換パネル（以下、意味明らかな場合は単に「パネル」と略称することがある）において用いられるシランカップリング剤は下記一般式で表わされる化合物である。

一般式



式中Rは脂肪族或は芳香族の炭化水素基を表わし、不飽和基（例えばビニル基）を介在していてもよいし、RO、R'、RCOOR'、RNHR'（Rはアルキル基、アリール基、R'はアルキレン基、アリーレン基）その他の置換基で置換されていてもよい。

またX₁、X₂及びX₃は脂肪族もしくは芳香族炭化水素基、アシル基、アミド基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、エポキシ基、メルカプト基或はハロゲン原子を表わし、X₁、X₂及びX₃は同じであっても互いに異っていてもよい。但し少なくとも1つは炭化水素基以外の基である。

尚X₁、X₂及びX₃は加水分解を受ける基であることが好ましい。

シランカップリング剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジクロロシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩及びアミノシラン配合物などがあげられる。なかでもとくにビニル系、メルカプト系、グリシドキシ系、メタクリロキシ系などのシランカップリング剤が好ましい。

5

輝尽性蛍光体を結着剤中に含有してなる輝尽性蛍光体層を形成する際にシランカップリング剤を添加すると、シランカップリング剤は結着剤中の有機基と反応して、輝尽性蛍光体層の防湿性、物理的強度および耐摩耗性を向上させることができる。また、シランカップリング剤の添加により輝尽性蛍光体層と支持体間、あるいは輝尽性蛍光体層と保護層間の界面における接着性を高めることが可能である。

さらに、シランカップリング剤には無機質粉末の有機樹脂への親和性を増す効果があるため、輝尽性蛍光体粒子の結着剤樹脂への分散性を高め、得られる画像の画質を改善することができる。

前記シランカップリング剤の添加量は好ましくは輝尽性蛍光体に対して0.01重量%~10重量%であり、さらに好ましくは0.05重量%~5重量%である。

本発明の放射線画像変換パネルにおいて輝尽性蛍光体とは、最初の光もしくは高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、化学的または電気的等の刺激（輝尽励起）により、最初の光もしくは高エネルギー放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体と言うが、実用的な面から好ましくは500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体である。本発明の放射線画像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体としては、例えば特開昭48-80487号に記載されている $\text{BaSO}_4 : \text{Ax}$ （但しAはDy、Tb及びTmのうち少なくとも1種であり、 x は $0.001 \leq x < 1$ モル%である。）で表わされる蛍光体、特開昭48-80488号記載の $\text{MgSO}_4 : \text{Ax}$ （但しAはHo或いはDyのうちいずれかであり、 $0.001 \leq x \leq 1$ モル%である）で表わされる蛍光体、特開昭48-80489号に記載されている $\text{SrSO}_4 : \text{Ax}$ （但しAはDy、Tb及びTmのうち少なくとも1種であり、 x は $0.001 \leq x < 1$ モル%である。）で表わされている蛍光体、特開昭51-29889号に記載されている Na_2SO_4 、 CaSO_4 及び BaSO_4 等にMn、Dy及びTbのうち少なくとも1種を添加した蛍光体、特開昭52-30487号に記載されている BeO 、 LiF 、 MgSO_4 及び CaF_2 等の蛍光体、特開昭53-39277号に記載されている $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Cu}$ 、 Ag 等の蛍光体、特開昭54-47883号に記載されている $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x : \text{Cu}$ （但し x は $2 < x \leq 3$ ）、及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x : \text{Cu}$ 、 Ag （但し x は $2 < x \leq 3$ ）等の蛍光体、米国特許3,859,527号に記載されている $\text{SrS} : \text{Ce}$ 、 Sm 、 $\text{SrS} : \text{Eu}$ 、 Sm 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}$ 、 Sm 及び $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{Mn}$ 、 X （但し X はハロゲン）で表わされる蛍光体が挙げられる。また、特開昭55-12142号に記載されている $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 Pb 蛍光体、一般式が $\text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ （但し $0.8 \leq x \leq 10$ ）で表わされるアルミン酸バリウム蛍光体、及び一般式が $\text{M}''\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : \text{A}$ （但し M'' はMg、Ca、Sr、Zn、Cd又はBaでありAはCe、Tb、Eu、Tm、Pb、Tl、Bi及びMnのうち少なくとも1種であり、 x は $0.5 \leq x < 2.5$ である。）で表わされるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体が挙げられる。また、一般式が

(3)

特公平6-31908

6

$(\text{Ba}_{1-x-y}, \text{Mg}, \text{Ca}) \text{FX} : e\text{Eu}^{2+}$

（但しXはBr及びClの中の少なくとも1つであり、 x 、 y 及び e はそれぞれ $0 < x + y \leq 0.6$ 、 $xy \neq 0$ 及び $10^{-4} \leq e \leq 5 \times 10^{-3}$ なる条件を満たす数である。）で表わされるアルカリ土類弗化ハロゲン化物蛍光体、特開昭55-12144号に記載されている一般式が

$\text{LnOX} : x\text{A}$

（但しLnはLa、Y、Gd及びLuの少なくとも1つを、XはCl及び/又はBrを、AはCe及び/又はTbを、 x は $0 < x < 0.1$ を満足する数を表わす。）で表わされる蛍光体、特開昭55-12145号に記載されている一般式が

$(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}''') \text{FX} : y\text{A}$

（但し M''' はMg、Ca、Sr、Zn及びCdのうち少なくとも1つを、XはCl、Br及びIのうち少なくとも1つを、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb及びErのうちの少なくとも1つを、 x 及び y は $0 \leq x \leq 0.6$ 及び $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数を表わす。）で表わされる蛍光体、特開昭55-84389号に記載されている一般式が $\text{BaF}_2 : x\text{Ce}$ 、 $y\text{A}$ （但し、XはCl、Br及びIのうちの少なくとも1つ、AはIn、Tl、Gd、Sm及びZrのうちの少なくとも1つであり、 x 及び y はそれぞれ $0 < x \leq 2 \times 10^{-3}$ 及び $0 < y \leq 5 \times 10^{-3}$ である。）で表わされる蛍光体、特開昭55-160078号に記載されている一般式が

$\text{M}'''\text{FX} \cdot x\text{A} : y\text{Ln}$

（但し M''' はMg、Ca、Ba、Sr、Zn及びCdのうちの少なくとも1種、Aは BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 及び ThO_2 のうちの少なくとも1種、LnはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Sm及びGdのうちの少なくとも1種であり、XはCl、Br及びIのうちの少なくとも1種であり、 x 及び y はそれぞれ $5 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.5$ 及び $0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である。）で表わされる希土類元素不活2価金属フルオロハライド蛍光体、一般式が $\text{ZnS} : \text{A}$ 、 $\text{CdS} : \text{A}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S} : \text{A}$ 、 $\text{ZnS} : \text{A}$ 、 X 及び $\text{CdS} : \text{A}$ 、 X （但しAはCu、Ag、Au、又はMnであり、Xはハロゲンである。）で表わされる蛍光体、特開昭57-148285号に記載されている下記いずれかの一般式

$x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{X}_2 : y\text{A}$

$\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot y\text{A}$

（式中、M及びNはそれぞれMg、Ca、Sr、Ba、Zn及びCdのうちの少なくとも1種、XはF、Cl、Br及びIのうちの少なくとも1種、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Sb、Tl、Mn及びSnのうちの少なくとも1種を表わす。また、 x 及び y は $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ なる条件を満たす数である。）で表わされる蛍光体、下記いずれかの一般式

$n\text{ReX}_3 \cdot m\text{A} \cdot \text{X}'_2 : x\text{Eu}$

$n\text{ReX}_3 \cdot m\text{A} \cdot \text{X}'_2 : x\text{Eu}, y\text{Sm}$

（式中、 Re はLa、Gd、Y、Luのうちの少なくとも1種、

50

(4)

特公平6-31908

7

8

Aはアルカリ土類金属、Ba, Sr, Caのうち少なくとも1種、X及びX'はF, Cl, Brのうち少なくとも1種を表わす。また、x及びyは、 $1 \times 10^{-4} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数であり、 n/m は $1 \times 10^{-3} < n/m < 7 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす。) で表わされる蛍光体、及び下記一般式



(但し、M'はLi, Na, K, Rb及びCsから選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属であり、M''はBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu及びNiから選ばれる少なくとも1種の二価金属である。M'''はSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga及びInから選ばれる少なくとも1種の三価金属である。X, X'及びX''はF, Cl, Br及びIから選ばれる少なくとも1種のハロゲンである。AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu及びMgから選ばれる少なくとも1種の金属である。またaは、 $0 \leq a \leq 0.5$ の範囲の数値であり、bは $0 \leq b \leq 0.5$ の範囲の数値であり、cは $0 < c \leq 0.2$ の範囲の数値である。) で表わされるアルカリハライド蛍光体等が挙げられる。

特にアルカリハライド蛍光体は、放射線感度などの点からみて好ましい。

しかし、本発明の放射線画像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体は、前述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射した後輝尽励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であればいかなる蛍光体であってもよい。

使用する輝尽性蛍光体の平均粒子径は放射線画像変換パネルの感度と粒状性を考慮して平均粒子径0.1乃至100 μ mの範囲に於て適宜選択される。さらに好ましくは平均粒径が0.5乃至40 μ mのものが使用される。

本発明の放射線画像変換パネルは前述の輝尽性蛍光体の少くとも1種類を含む一つ若しくは二つ以上の輝尽性蛍光体層から成る輝尽性蛍光体層群であってもよい。それぞれの輝尽性蛍光体層に含まれる輝尽性蛍光体は同一であってもよいし異っていてもよい。

前記輝尽性蛍光体層は、輝尽性蛍光体粒子を適当な結着剤およびシランカップリング剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、該塗布液を支持体上または保護層上に塗布することにより作成される。

本発明に用いられる結着剤としては、例えばゼラチンの如きたんばく質、デキストランの如きポリサツカライドまたはアラビアゴム、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセートブチレート、ポリビニルアルコール等のような通常層構成に用いられる造膜性の結着剤が使用される。一般に結着剤は輝尽性蛍光体1重量

部に対して0.01乃至1重量部の範囲で使用される。しかしながら得られる放射線画像変換パネルの感度と鮮鋭性の点では結着剤は少ない方が好ましく、塗布の容易さとの兼ね合いから0.03乃至0.2重量部の範囲がより好ましい。

輝尽性蛍光体層用塗布液の調製に用いられる溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル、ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル、トリオール、キシロールなどの芳香族化合物、メチレンクロライド、エチレンクロライドなどのハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物などが挙げられる。

なお、輝尽性蛍光体層用塗布液中に、輝尽性蛍光体層蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カブロン酸、親油性界面活性剤等の分散剤を混合してもよい。また必要に応じて結着剤に対する可塑剤を添加してもよい。前記可塑剤の例としては、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル等のフタル酸エステル、燐酸トリクレジル、燐酸トリフェニル等の燐酸エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオクチル等の脂肪族2塩基酸エステル、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチル等のグリコール酸エステル等が挙げられる。

輝尽性蛍光体用塗布液の調製は、ボールミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、Kadyミル、および超音波分散機などの分散装置を用いて行なわれる。調製された塗布液をドクターブレード、ロールコート、ナイフコートなどの塗布機を用いて支持体上に塗布し、乾燥することにより輝尽性蛍光体層が形成される。前記塗布液を保護層上に塗布し、乾燥した後に輝尽性蛍光体層と支持体とを接着してもよい。

本発明の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の膜厚は目的とする放射線画像変換パネルの特性、輝尽性蛍光体の種類、結着剤と輝尽性蛍光体との混合比等によって異なるが、10 μ m~1000 μ mの範囲から選ばれるのが好ましく、10 μ m~500 μ mの範囲から選ばれるのがより好ましい。尚、本発明の放射線画像変換パネルの鮮鋭性向上を目的として、特開昭55-146447号に開示されているように放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層中に白色粉末を分散させてもよいし、特開昭55-163500号に開示されているように放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層もしくは入射する輝尽励起光に対して蛍光体層底面にある支持体もしくは保護層に輝尽励起光を吸収するような着色剤で着色してもよい。

また、特開昭59-202100号に開示されているように輝尽性蛍光体層をハニカム構造としてもよい。あるいは特願

(5)

特公平6-31908

9

昭59-186859号に述べられているように、輝尽性蛍光体粒子が輝尽性蛍光体層の層厚方向に所定の粒子大きさ分布をもつようにしてもよい。

本発明の放射線画像変換パネルにおいて用いられる支持体としては各種高分子材料、ガラス、金属等が用いられる。特に情報記録材料としての取り扱い上可撓性のあるシートあるいはウェブに加工できるものが好適であり、この点から例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シート或は該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

また、これら支持体の層厚は用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には80 μ m~1000 μ mであり、取り扱い上の点から、さらに好ましくは80 μ m~500 μ mである。

これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的でマット面としてもよい。

さらに、これら支持体は、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的で輝尽性蛍光体層が設けられる面に下引層を設けてもよい。

本発明の放射線画像変換パネルにおいては、一般的に前記輝尽性蛍光体層が露呈する面に、輝尽性蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護層を設けることが好ましい。この保護層は、保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あるいはあらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。保護層の材料としては酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化一塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の保護層用材料が用いられる。

本発明の放射線画像変換パネルは第1図に概略的に示された放射線画像変換方法に用いられた場合、優れた鮮鋭性と感度を与える。すなわち、第1図において、11は放射線発生装置、12は被写体、13は本発明の放射線画像変換パネル、14は輝尽励起光源、15は該放射線画像変換パネルより放射された輝尽発光を検出する光電変換装置、16は15で検出された信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、18は輝尽励起と輝尽発光とを分離し、輝尽発光のみを透過させるフィルターである。尚15以降は13からの光情報を何らかの形で画像

10

として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

第1図に示されるように、放射線発生装置11からの放射線は被写体12を通して本発明の放射線画像変換パネル13に入射する。この入射した放射線は放射線画像変換パネル13の輝尽性蛍光体層に吸収され、そのエネルギーが蓄積され、放射線透過像の蓄積像が形成される。次にこの蓄積像を輝尽励起光源14からの輝尽励起光で励起して輝尽発光として放出せしめる。

放射される輝尽発光の強弱は蓄積された放射線エネルギー量に比例するので、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で光電変換し、画像表示装置17によって表示することにより、被写体の放射線透過像を観察することができる。

(実施例)

次に実施例によって本発明を説明する。

実施例

下記の成分をサンドミルにより混合分散して輝尽性蛍光体層用塗布液を調製した。

：塗布液処方：

RbBr：0.000211蛍光体	64.9重量%
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	0.6 "
ポリビニルブチラール（積水化学製）	4.1 "
エスレックBMSと同エスレックBLSとを7：3の重量比で混合したもの	4.1 "
ステアリン酸	0.5 "
酢酸-n-ブチル	22.4 "
n-ブタノール	7.5 "

前記塗布液を250 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、40℃で乾燥して、約300 μ m厚の輝尽性蛍光体層を有する本発明の放射線画像変換パネルAを製造した。

このようにして得られた本発明のパネルAを乾燥ボックス内に2日間放置して水分を除去した後、以下に述べる評価を行なった。

本発明のパネルAに管電圧80KV_eのX線を10mR照射した後、半導体レーザ光（波長730nm）で輝尽励起し、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光を光検出器（光電子増倍管）で光電変換し、この信号の大きさよりX線に対する感度を調べた。ここでX線照射から半導体レーザ光照射までの時間を5秒および2分と変えてそれぞれ感度を測定した。前者の結果をS₀（5sec）、後者の結果をS₀（2min）と表す。次にパネルAを40℃、80%RHの恒温恒湿槽内に48時間放置して強制劣化させた後再び5秒後の感度および2分後の感度を測定し、その値をそれぞれS₁（5sec）、S₁（2min）とした。

S₀（5sec）、S₁（5sec）/S₀（5sec）および〔S₀（2min）/S₁（2min）/S₁（5sec）〕/〔S₀（2min）/S

40

50

(6)

特公平 6 - 3 1 9 0 8

11

12

。(5 sec)] の値を第 1 表に示す。ここで、 S_1 (5 sec) / S_0 (5 sec) および $[S_1$ (2 min) / S_1 (5 sec)] / $[S_0$ (2 min) / S_0 (5 sec)] はそれぞれ強制劣化後の感度劣化の目安および潜像移行速度の増大の目安となる値である。また、第 1 表において S_0 (5 sec) は本発明のパネル A を 100 として相対値で示してある。

一方、本発明のパネル A を、〔放射線画像の撮影→励起光の走査（読み取り）→残存エネルギーの消去〕、再び〔放射線画像の撮影→…〕のサイクルで 200 回繰り返し使用した。繰り返し使用後のパネル A の輝尽性蛍光体層表面にはキズおよび摩耗はほとんど見られず、繰り返し使用後のパネル A より得られた放射線画像には劣化がみとめられなかった。

比較例

実施例において、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加を省略する以外は実施例と同様にして混合分散の作業を行い、得られた塗布液を実施例と同様の方法により塗布乾燥して比較のパネル B を製造した。このようにして得られた比較のパネル B は、実施例と同様にして強制劣化試験を行い、結果を第 1 表に併記した。

また、比較のパネル B を実施例と同様にして繰り返し使用に供したところ、パネル B の輝尽性蛍光体層表面にはキズ及び摩耗が生じ、それらの影響で、得られる放射線画像の画質に劣化がみとめられた。

第 1 表

パ ネ ル	S_0 (5sec)	S_1 (5sec)	$[S_1$ (2min) / S_1 (5sec)]
		S_0 (5sec)	$[S_0$ (2min) / S_0 (5sec)]
A	100	0.87	0.42
B	102	0.39	0.03

第 1 表より明らかなように、 γ -グリシドキシプロピル

トリメトキシシランすなわちシランカップリング剤を含有する本発明のパネル A は、シランカップリング剤を含有しない比較のパネル B に比べて、強制劣化後においても感度劣化の程度および潜像移行速度の増大の程度が小さい。すなわち輝尽性蛍光体層の吸湿が抑制されている。

また、本発明のパネル A は、パネル搬送系などとの機械的接触が原因で生じる輝尽性蛍光体層表面のキズおよび摩耗などの影響が比較のパネル B に比べて著しく小さく、輝尽性蛍光体層の物理的強度に優れていることが明らかである。

(発明の効果)

本発明に於るシランカップリング剤の輝尽性蛍光体層への添加は、

輝尽性蛍光体層に対して；

1. 防湿性を与え、
2. 物理的強度を増し、
3. 蛍光体粒子の分散性を高め、
4. 他層との接着性を強固にする

のように一つにして四つの重要効果を顕わし、これらの 4 効果は相互に加成的に或は相乗的に放射線画像変換パネルに多くの優れた特性を賦与する。

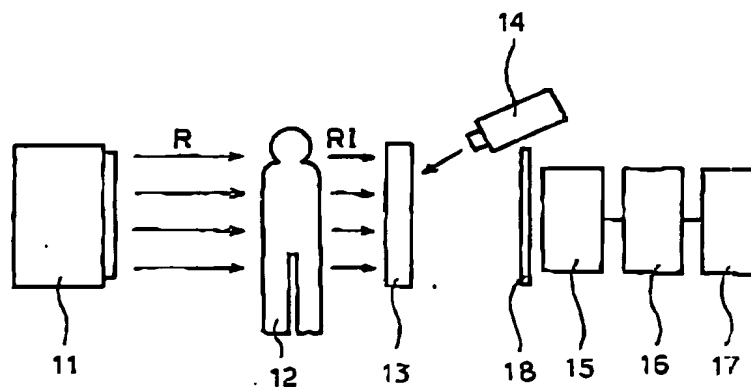
【図面の簡単な説明】

第 1 図は本発明の放射線画像変換パネルを使用する放射線画像変換方法を説明する概要図である。

(7)

特公平6-31908

【第1図】



- 11…放射線発生装置
- 12…被写体
- 13…放射線画像受検パネル
- 14…輝度調整光源
- 15…光電変換装置
- 16…放射線画像再生装置
- 17…放射線画像表示装置
- 18…フィルター

フロントページの続き

(72)発明者 島田 文生
東京都日野市さくら町1番地 小西六写真
工業株式会社内

審査官 田村 爾

(56)参考文献 特開 昭62-177500 (J P, A)